

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. August 2005 (11.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/073168 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07C 253/10**

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF Aktiengesellschaft;  
67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/0000723

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
26. Januar 2005 (26.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102004004684.0 29. Januar 2004 (29.01.2004) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF Aktiengesellschaft [DE/DE]**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **JUNGKAMP, Tim** [DE/BE]; Magnoliaalaan 19, B-2950 Kapellen (BE). **KUNSMANN-KEITEL, Dagmar Pascale** [DE/DE]; Goethestr. 34a, 67117 Limburgerhof (DE). **BARTSCH, Michael** [DE/DE]; Konrad-Adenauer-Str. 38, 67433 Neustadt (DE). **BAUMANN, Robert** [DE/DE]; E 7, 23, 68159 Mannheim (DE). **HADERLEIN, Gerd** [DE/DE]; Hochgewanne 93a, 67269 Grünstadt (DE). **LUYKEN, Hermann** [DE/DE]; Brüsseler Ring 34, 67069 Ludwigshafen (DE). **SCHEIDEL, Jens** [DE/DE]; Büttemer Weg 12, 69493 Hirschberg (DE).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



**WO 2005/073168 A1**

(54) Title: HYDROCYANATION METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HYDROCYANIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of 3-pentene nitrile by hydrocyanation of 1,3-Butadiene with cyanohydrogen on at least one catalyst, wherein the 1,3-Butadiene and/or cyanohydrogen is brought into contact with at least one microporous solid prior to reaction.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von 3-Pentennitril durch Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff an mindestens einem Katalysator, wobei das 1,3-Butadien und/oder Cyanwasserstoff vor der Umsetzung mit mindestens einem mikroporösen Feststoff in Kontakt gebracht werden.

## Verfahren zur Hydrocyanierung

### Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-Pentennitril durch Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff an mindestens einem Katalysator.

Adipodinitril ist ein wichtiges Ausgangsprodukt in der Nylonherstellung, das durch zweifache Hydrocyanierung von 1,3-Butadien erhalten wird. In einer ersten Hydrocyanierung wird 1,3-Butadien zu 3-Pentennitril hydrocyaniert. In einer zweiten, sich anschließenden Hydrocyanierung wird 3-Pentennitril mit Cyanwasserstoff zu Adipodinitril umgesetzt. Beide Hydrocyanierungen werden durch Nickel(0)-Phosphor-Komplexe katalysiert.

15 Die in der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien verwendeten Nickel(0)-Phosphor-Komplexe sind empfindlich gegenüber protischen Verbindungen, wie Wasser, aliphatischen oder aromatischen Alkoholen. Da 1,3-Butadien bzw. Cyanwasserstoff im Allgemeinen Wasser und tert.-Butylbrenzkatechin (Stabilisator von 1,3-Butadien) enthalten, weisen 20 die Nickel(0)-Phosphor-Komplexe eine eingeschränkte Standzeit auf.

US 3,852,329 beschreibt ein Verfahren zur Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril an einem Nickel(0)-Phosphor-Komplex als Katalysator zu 3-Pentennitril. Dabei wird 2-Methyl-3-butennitril bzw. der Katalysator vor der eigentlichen Isomerisierung mit einem 25 Molsieb in Kontakt gebracht. Gemäß US 3,852,329 ist es auch möglich, die Isomerisierung direkt in Gegenwart eines Molsiebes durchzuführen.

US 3,846,474 beschreibt ein Verfahren zur Hydrocyanierung von 3-Pentennitril an einem Nickel(0)-Phosphor-Katalysator. Dabei wird 3-Pentennitril vor der Hydrocyanierung mit einem Molsieb in Kontakt gebracht. Alternativ ist es möglich, dass das Molsieb während der Hydrocyanierung verwendet wird oder die Katalysator-Lösung vor ihrer 30 Verwendung in der Hydrocyanierung mit einem Molsieb behandelt wird.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es somit, ein Verfahren zur Herstellung von 35 3-Pentennitril durch Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff an mindestens einem Katalysator bereitzustellen, wobei der in dem Verfahren verwendete Katalysator eine hohe Standzeit aufweist.

40 Die erfindungsgemäße Lösung dieser Aufgabe geht aus von einem Verfahren zur Herstellung von 3-Pentennitril durch Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Cyanwas-

serstoff an mindestens einem Katalysator. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann in einer ersten Ausführungsform dadurch gekennzeichnet, dass 1,3-Butadien und/oder Cyanwasserstoff vor der Umsetzung mit mindestens einem mikroporösen Feststoff in Kontakt gebracht werden.

5

Das in der Hydrocyanierung eingesetzte 1,3-Butadien kann durch den Herstellungsprozess bedingt Wasser enthalten. Darüber hinaus wird 1,3-Butadien üblicherweise mit Stabilisatoren gelagert und transportiert. Als Stabilisator wird beispielsweise tert.-Butylbrenzkatechin (TBC) verwendet.

10

Erfindungsgemäß wurde gefunden, dass durch das Inkontaktbringen von 1,3-Butadien mit dem mindestens einen mikroporösen Feststoff die Standzeit des Nickel(0)-Phosphor-Katalysators erhöht wird. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird der Effekt der erhöhten Standzeit des Katalysators auf das Entfernen des Wassers und 15 des Stabilisators tert.-Butylbrenzkatechin zurückgeführt.

15

In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das 1,3-Butadien und der Cyanwasserstoff zusammen oder getrennt voneinander mit dem mindestens einen mikroporösen Feststoff in Kontakt gebracht werden. Dabei ist es bevorzugt, dass das 1,3-Butadien 20 und/oder der Cyanwasserstoff vor der eigentlichen Hydrocyanierung mit dem mindestens einen Katalysator von dem mindestens einen mikroporösen Feststoff befreit werden.

30

Vorzugsweise erfolgt das in Inkontaktbringen des 1,3-Butadiens und/oder des Cyanwasserstoffs in Rohren mit Schüttungen, wobei die Strömungsverhältnisse von 1,3-Butadien und/oder Cyanwasserstoff so gewählt werden, dass eine plug-flow-Charakteristik, d. h. eine Strömung ohne große radiale Geschwindigkeitsunterschiede über den Querschnitt erzeugt wird, so dass die Rückvermischung des Systems nahezu ausgeschlossen wird.

25

In einer zweiten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von 3-Pentennitril durch Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff mit mindestens einem Katalysator, wobei das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass die Hydrocyanierung in Gegenwart des mindestens 35 einen mikroporösen Feststoffs erfolgt.

Für die Hydrocyanierung an sich gelten gemäß erster und zweiter Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die gleichen, nachfolgend beschriebenen Bedingungen:

40

**Die folgenden beiden Absätze bitte stehen lassen.**

- 5 Die phosphorhaltigen Liganden der Nickel(0)-Komplexe und die freien phosphorhaltigen Liganden sind vorzugsweise ausgewählt aus mono- oder bidentaten Phosphinen, Phosphiten, Phosphiniten und Phosphoniten.

Diese phosphorhaltigen Liganden weisen vorzugsweise die Formel I auf:

$$P(X^1R^1)(X^2R^2)(X^3R^3) \quad (I)$$

Unter Verbindung I wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

- 15 Erfindungsgemäß sind  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung. Falls alle der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für Einzelbindungen stehen, so stellt Verbindung I ein Phosphin der Formel  $P(R^1R^2R^3)$  mit den für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

20 Falls zwei der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für Einzelbindungen stehen und eine für Sauerstoff, so stellt Verbindung I ein Phosphinit der Formel  $P(OR^1)(R^2)(R^3)$  oder  $P(R^1)(OR^2)(R^3)$  oder  $P(R^1)(R^2)(OR^3)$  mit den für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  weiter unten genannten Bedeutungen dar.

25 Falls eine der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für eine Einzelbindung steht und zwei für Sauerstoff, so stellt Verbindung I ein Phosphonit der Formel  $P(OR^1)(OR^2)(R^3)$  oder  $P(R^1)(OR^2)(OR^3)$  oder  $P(OR^1)(R^2)(OR^3)$  mit den für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

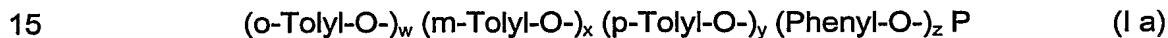
30 In einer bevorzugten Ausführungsform sollten alle der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für Sauerstoff stehen, so dass Verbindung I vorteilhaft ein Phosphit der Formel  $P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$  mit den für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  weiter unten genannten Bedeutungen darstellt.

35 Erfindungsgemäß stehen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  unabhängig voneinander für gleiche oder unterschiedliche organische Reste. Als  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  kommen unabhängig voneinander Alkylreste, vorzugsweise mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Aryl-Gruppen, wie Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, oder Hydrocarbyl, vorzugsweise mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie 1,1'-Biphenol, 1,1'-Binaphthol in Betracht. Die Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$

können miteinander direkt, also nicht allein über das zentrale Phosphor-Atom, verbunden sein. Vorzugsweise sind die Gruppen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> nicht miteinander direkt verbunden.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform kommen als Gruppen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl und p-Tolyl in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Phenyl-Gruppen sein.
- 10 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> o-Tolyl-Gruppen sein.

Als besonders bevorzugte Verbindungen I können solche der Formel I a



eingesetzt werden, wobei w, x, y und z eine natürliche Zahl bedeuten, und folgende Bedingungen gelten: w + x + y + z = 3 und w, z ≤ 2.

- 20 Solche Verbindungen I a sind z.B. (p-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)<sub>2</sub>P, (m-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)<sub>2</sub>P, (o-Tolyl-O-) (Phenyl-O-)<sub>2</sub>P, (p-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(Phenyl-O-)P, (m-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(Phenyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(Phenyl-O-)P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)P, (p-Tolyl-O-)<sub>3</sub>P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)<sub>2</sub>P, (o-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)<sub>2</sub>P, (m-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(p-Toluyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(p-Tolyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)P, (m-Tolyl-O-)<sub>3</sub>P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-)<sub>2</sub>P (o-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(m-Tolyl-O-)P, oder Gemische solcher Verbindungen.
- 25

Gemische enthaltend (m-Tolyl-O-)<sub>3</sub>P, (m -Tolyl-O-)<sub>2</sub>(p-Tolyl-O-)P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)<sub>2</sub>P und (p-Tolyl-O-)<sub>3</sub>P kann man beispielsweise durch Umsetzung eines Gemisches 30 enthaltend m-Kresol und p-Kresol, insbesondere im Molverhältnis 2 : 1, wie es bei der destillativen Aufarbeitung von Erdöl anfällt, mit einem Phosphortrihalogenid, wie Phosphortrichlorid, erhalten.

- 35 In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform kommen als phosphorhaltige Liganden die in der DE-A 199 53 058 näher beschriebenen Phosphate der Formel I b in Betracht:



mit

- R<sup>1</sup>: aromatischer Rest mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsubstituenten in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, anellierten aromatischen System,
- 10 R<sup>2</sup>: aromatischer Rest mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsubstituenten in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, anellierten aromatischen System, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt,
- 15 R<sup>3</sup>: aromatischer Rest mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsubstituenten in p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt,
- 20 R<sup>4</sup>: aromatischer Rest, der in o-, m- und p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, andere als die für R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> definierten Substituenten trägt, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt,
- 25

x : 1 oder 2,

y, z, p: unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 mit der Maßgabe, dass x+y+z+p = 3.

- 30
- 35 Bevorzugte Phosphite der Formel I b sind der DE-A 199 53 058 zu entnehmen. Als Rest R<sup>1</sup> kommen vorteilhaft o-Tolyl-, o-Ethyl-phenyl-, o-n-Propyl-phenyl-, o-Isopropyl-phenyl-, o-n-Butyl-phenyl-, o-sek-Butyl-phenyl-, o-tert-Butyl-phenyl-, (o-Phenyl)-Phenyl- oder 1-Naphthyl- Gruppen in Betracht.

Als Rest R<sup>2</sup> sind m-Tolyl-, m-Ethyl-phenyl-, m-n-Propyl-phenyl-, m-Isopropyl-phenyl-, m-n-Butyl-phenyl-, m-sek-Butyl-phenyl-, m-tert-Butyl-phenyl-, (m-Phenyl)-Phenyl- oder 2-Naphthyl- Gruppen bevorzugt.

- 5 Als Rest R<sup>3</sup> kommen vorteilhaft p-Tolyl-, p-Ethyl-phenyl-, p-n-Propyl-phenyl-, p-Isopropyl-phenyl-, p-n-Butyl-phenyl-, p-sek-Butyl-phenyl-, p-tert-Butyl-phenyl- oder (p-Phenyl)-Phenyl-Gruppen in Betracht.

- 10 Rest R<sup>4</sup> ist bevorzugt Phenyl. Vorzugsweise ist p gleich null. Für die Indizes x, y, z und p in Verbindung I b ergeben sich folgende Möglichkeiten:

x	y	z	p
1	0	0	2
1	0	1	1
1	1	0	1
2	0	0	1
1	0	2	0
1	1	1	0
1	2	0	0
2	0	1	0
2	1	0	0

- 15 Bevorzugte Phosphite der Formel I b sind solche, in denen p gleich null ist sowie R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus o-Isopropyl-phenyl, m-Tolyl und p-Tolyl, und R<sup>4</sup> Phenyl ist.

- Besonders bevorzugte Phosphite der Formel I b sind solche, in denen R<sup>1</sup> der o-Isopropyl-phenyl-Rest, R<sup>2</sup> der m-Tolylrest und R<sup>3</sup> der p-Tolylrest ist mit den in der vorstehenden Tabelle genannten Indizes; außerdem solche, in denen R<sup>1</sup> der o-Tolylrest, R<sup>2</sup> der m-Tolylrest und R<sup>3</sup> der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; weiterhin solche, in denen R<sup>1</sup> der 1-Naphthylrest, R<sup>2</sup> der m-Tolylrest und R<sup>3</sup> der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; außerdem solche, in denen R<sup>1</sup> der o-Tolylrest, R<sup>2</sup> der 2-Naphthylrest und R<sup>3</sup> der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; und schließlich solche, in denen R<sup>1</sup> der o-Isopropyl-phenyl-Rest, R<sup>2</sup> der 2-Naphthylrest und R<sup>3</sup> der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; sowie Gemische dieser Phosphite.

Phosphite der Formel I b können erhalten werden, indem man

- a) ein Phosphortrihalogenid mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R<sup>1</sup>OH, R<sup>2</sup>OH, R<sup>3</sup>OH und R<sup>4</sup>OH oder deren Gemische umsetzt unter Erhalt eines Dihalogenophosphorigsäuremonoesters,
- 5 b) den genannten Dihalogenophosphorigsäuremonoester mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R<sup>1</sup>OH, R<sup>2</sup>OH, R<sup>3</sup>OH und R<sup>4</sup>OH oder deren Gemische umsetzt unter Erhalt eines Monohalogenophosphorigsäurediesters und
- 10 c) den genannten Monohalogenophosphorigsäurediester mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R<sup>1</sup>OH, R<sup>2</sup>OH, R<sup>3</sup>OH und R<sup>4</sup>OH oder deren Gemische umsetzt unter Erhalt eines Phosphits der Formel I b.

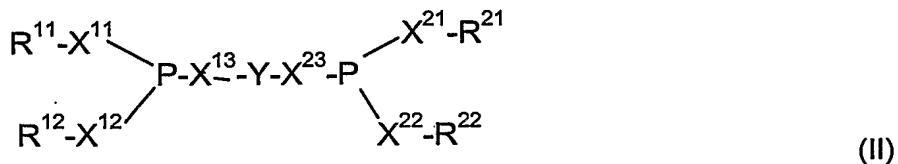
Die Umsetzung kann in drei getrennten Schritten durchgeführt werden. Ebenso können 15 zwei der drei Schritte kombiniert werden, also a) mit b) oder b) mit c). Alternativ können alle der Schritte a), b) und c) miteinander kombiniert werden.

Dabei kann man geeignete Parameter und Mengen der Alkohole ausgewählt aus der 20 Gruppe bestehend aus R<sup>1</sup>OH, R<sup>2</sup>OH, R<sup>3</sup>OH und R<sup>4</sup>OH oder deren Gemische durch einige einfache Vorversuche leicht ermitteln.

Als Phosphortrihalogenid kommen grundsätzlich alle Phosphortrihalogenide, vorzugsweise solche, in denen als Halogenid Cl, Br, I, insbesondere Cl, eingesetzt wird, sowie 25 deren Gemische in Betracht. Es können auch Gemische verschiedener gleich oder unterschiedlich halogensubstituierter Phosphine als Phosphortrihalogenid eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist PCl<sub>3</sub>. Weitere Einzelheiten zu den Reaktionsbedingungen bei der Herstellung der Phosphite I b und zur Aufarbeitung sind der DE-A 199 53 058 zu entnehmen.

30 Die Phosphite I b können auch in Form eines Gemisches verschiedener Phosphite I b als Ligand verwendet werden. Ein solches Gemisch kann beispielsweise bei der Herstellung der Phosphite I b anfallen.

Es ist allerdings bevorzugt, dass der phosphorhaltige Ligand mehrzähnig, insbesondere 35 zweizähnig ist. Daher weist der verwendete Ligand vorzugsweise die Formel II



auf, worin bedeuten

5            $X^{11}, X^{12}, X^{13}, X^{21}, X^{22}, X^{23}$       unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung

10            $R^{11}, R^{12}$       unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste

15            $R^{21}, R^{22}$       unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste,

20           Y                  Brückengruppe

Unter Verbindung II wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

In einer bevorzugten Ausführungsform können  $X^{11}, X^{12}, X^{13}, X^{21}, X^{22}, X^{23}$  Sauerstoff darstellen. In einem solchen Fall ist die Brückengruppe Y mit Phosphit-Gruppen verknüpft.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können  $X^{11}$  und  $X^{12}$  Sauerstoff und  $X^{13}$  eine Einzelbindung oder  $X^{11}$  und  $X^{13}$  Sauerstoff und  $X^{12}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{11}, X^{12}$  und  $X^{13}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphonits ist. In einem solchen Fall können  $X^{21}, X^{22}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff oder  $X^{21}$  und  $X^{22}$  Sauerstoff und  $X^{23}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff und  $X^{22}$  eine Einzelbindung oder  $X^{23}$  Sauerstoff und  $X^{21}$  und  $X^{22}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$  Sauerstoff und  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}, X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{21}, X^{22}$  und  $X^{23}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphonits, Phosphinit oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphonits, sein kann.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können  $X^{13}$  Sauerstoff und  $X^{11}$  und  $X^{12}$  eine Einzelbindung oder  $X^{11}$  Sauerstoff und  $X^{12}$  und  $X^{13}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{11}, X^{12}$  und  $X^{13}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphonits ist. In einem solchen Fall können  $X^{21}, X^{22}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff oder  $X^{23}$  Sauerstoff und  $X^{21}$  und  $X^{22}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$  Sauerstoff und  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}, X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{21}, X^{22}$  und  $X^{23}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphinit oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphinit, sein kann.

- In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  und  $X^{13}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  und  $X^{13}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphins ist. In einem solchen Fall können  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff oder  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphins, sein kann.
- Als Brückengruppe Y kommen vorzugsweise substituierte, beispielsweise mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen in Betracht, vorzugsweise solche mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen im aromatischen System, insbesondere Pyrocatechol, Bis(phenol) oder Bis(naphthol).
- Die Reste R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> Arylreste, vorzugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.
- Die Reste R<sup>21</sup> und R<sup>22</sup> können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste R<sup>21</sup> und R<sup>22</sup> Arylreste, vorzugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.
- Die Reste R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> können einzeln oder verbrückt sein. Auch die Reste R<sup>21</sup> und R<sup>22</sup> können einzeln oder verbrückt sein. Die Reste R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>21</sup> und R<sup>22</sup> können alle einzeln, zwei verbrückt und zwei einzeln oder alle vier verbrückt sein in der beschriebenen Art.
- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,723,641 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV und V in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,696 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI und VII, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 31 eingesetzten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,821,378 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V,

VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV und XV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 73 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,695 ge-

- 5 nannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V und VI, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 6 eingesetzten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,981,772 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII und XIV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 66 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

10

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,127,567 genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 29 eingesetzten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,020,516 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX und X,

- 15 insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 33 eingesetzten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,959,135 genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 13 eingesetzten Verbindungen in Betracht.

- 20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,847,191 genannten Verbindungen der Formel I, II und III in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,523,453 genannten Verbindungen, insbesondere die dort in Formel 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 und 21 dargestellten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten 25 Ausführungsform kommen die in WO 01/14392 genannten Verbindungen, vorzugsweise die dort in Formel V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XXI, XXII, XXIII dargestellten Verbindungen, in Betracht.

- 30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 98/27054 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/13983 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/64155 genannten Verbindungen in Betracht.

- 35 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 380 37 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 460 25 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 101 502 85 genannten Verbindungen in Betracht.

40

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 101 502 86 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung 5 DE 102 071 65 genannten Verbindungen in Betracht. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen die in der US 2003/0100442 A1 genannten phosphorhaltigen Chelatliganden in Betracht.
- 10 In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen die in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung Aktenzeichen DE 103 50 999.2 vom 30.10.2003 genannten phosphorhaltigen Chelatliganden in Betracht.
- 15 Die beschriebenen Verbindungen I, I a, I b und II sowie deren Herstellung sind an sich bekannt. Als phosphorhaltiger Ligand können auch Mischungen, enthaltend mindestens zwei der Verbindungen I, I a, I b und II, eingesetzt werden.
- 20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der phosphorhaltige Ligand des Nickel(0)-Komplexes und/oder der freie phosphorhaltige Ligand ausgewählt aus Tritolylphosphit, bidentaten phosphorhaltigen Chelatliganden, sowie den Phosphiten der Formel I b
- $$P(O-R^1)_x(O-R^2)_y(O-R^3)_z(O-R^4)_p \quad (I\ b)$$
- 25 worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus o-Isopropyl-phenyl, m-Tolyl und p-Tolyl, R<sup>4</sup> Phenyl ist; x gleich 1 oder 2 ist, und y, z, p unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sind mit der Maßgabe, dass x+y+z+p = 3 ist; und deren Mischungen.
- 30 Die Hydrocyanierung gemäß erster und zweiter Ausführungsform kann in jeder geeigneten, dem Fachmann bekannten Vorrichtung durchgeführt werden. Für die Reaktion kommen hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ed. Vol. 20, John Wiley & Sons, New York 1996, Seiten 1040 bis 1055 beschrieben sind, wie Rührkesselreaktoren, Schlaufenreaktoren, Gasumlaufreaktoren, Blasensäulenreaktoren oder Rohrreaktoren, 35 jeweils gegebenenfalls mit Vorrichtungen zur Abfuhr von Reaktionswärme. Die Reaktion kann in mehreren, wie 2 oder 3, Apparaten durchgeführt werden.
- 40 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens haben sich Reaktoren mit Rückvermischungscharakteristik oder Kaskaden von Reaktoren mit Rückvermischungscharakteristik als vorteilhaft erwiesen. Als besonders vorteilhaft ha-

ben sich Kaskaden aus Reaktoren mit Rückvermischungscharakteristik erwiesen, die in Bezug auf die Dosierung von Cyanwasserstoff in Querstromfahrweise betrieben werden.

- 5 Die Hydrocyanierung kann in Batchfahrweise, kontinuierlich oder im Semibatchbetrieb durchgeführt werden.

Vorzugsweise wird die Hydrocyanierung kontinuierlich in einem oder mehreren gerührten Verfahrensschritten durchgeführt. Wenn eine Mehrzahl von Verfahrensschritten verwendet wird, so ist es bevorzugt, dass die Verfahrensschritte in Serie geschaltet sind. Dabei wird das Produkt von einem Verfahrensschritt direkt in den nächsten Verfahrensschritt überführt. Der Cyanwasserstoff kann direkt in den ersten Verfahrensschritt oder zwischen den einzelnen Verfahrensschritten zugeführt werden.

15 Wenn die Hydrocyanierung im Semibatchbetrieb durchgeführt wird, so ist es bevorzugt, dass im Reaktor die Katalysatorkomponenten und 1,3-Butadien vorgelegt werden, während Cyanwasserstoff über die Reaktionszeit hinweg in die Reaktionsmischung dosiert wird.

20 Die Hydrocyanierung kann in Gegenwart oder in Abwesenheit von einem Lösemittel durchgeführt werden. Wenn ein Lösemittel verwendet wird, so sollte das Lösemittel bei der gegebenen Reaktionstemperatur und dem gegebenen Reaktionsdruck flüssig und inert gegenüber den ungesättigten Verbindungen und dem mindestens einen Katalysator sein. Im Allgemeinen werden als Lösemittel Kohlenwasserstoffe, beispielsweise 25 Benzol oder Xylol, oder Nitrile, beispielsweise Acetonitril oder Benzonitril, verwendet. Vorzugsweise wird allerdings ein Ligand als Lösemittel verwendet.

Die Hydrocyanierungsreaktion kann durchgeführt werden, indem die Vorrichtung mit allen Reaktanten bestückt wird. Bevorzugt ist allerdings, wenn die Vorrichtung mit dem 30 mindestens einen Katalysator, 1,3-Butadien und gegebenenfalls dem Lösemittel gefüllt wird. Der gasförmige Cyanwasserstoff schwebt vorzugsweise über der Oberfläche der Reaktionsmischung oder wird vorzugsweise durch die Reaktionsmischung geleitet. Eine weitere Verfahrensweise zum Bestücken der Vorrichtung ist das Befüllen der Vorrichtung mit dem mindestens einen Katalysator, Cyanwasserstoff und gegebenenfalls 35 dem Lösemittel und langsames Zuspeisen des 1,3-Butadiens zu der Reaktionsmischung. Alternativ ist auch möglich, dass die Reaktanten in den Reaktor eingeführt werden und die Reaktionsmischung auf die Reaktionstemperatur gebracht wird, bei welcher der Cyanwasserstoff flüssig zu der Mischung gegeben wird. Darüber hinaus kann der Cyanwasserstoff auch vor Erwärmen auf Reaktionstemperatur zugegeben

werden. Die Reaktion wird unter konventionellen Hydrocyanierungsbedingungen für Temperatur, Atmosphäre, Reaktionszeit, etc. durchgeführt.

Die Hydrocyanierung wird vorzugsweise bei Drücken von 0,1 bis 500 MPa, besonders  
5 bevorzugt 0,5 bis 50 MPa, insbesondere 1 bis 5 MPa durchgeführt. Die Reaktion wird  
vorzugsweise bei Temperaturen von 273 bis 473 K, besonders bevorzugt 313 bis 423  
K, insbesondere bei 333 bis 393 K durchgeführt. Dabei haben sich durchschnittliche  
mittlere Verweilzeiten der flüssigen Reaktorphase im Bereich von 0,001 bis 100 Stun-  
den, vorzugsweise 0,05 bis 20 Stunden, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Stunden, pro  
10 Reaktor als vorteilhaft erwiesen.

Die Hydrocyanierung kann in einer Ausführungsform in flüssiger Phase in Gegenwart  
einer Gasphase und gegebenenfalls einer festen suspendierten Phase ausgeführt  
werden. Dabei können die Ausgangsstoffe Cyanwasserstoff und 1,3-Butadien jeweils  
15 flüssig oder gasförmig zudosiert werden.

Die Hydrocyanierung kann in einer weiteren Ausführungsform in flüssiger Phase  
durchgeführt werden, wobei der Druck im Reaktor so bemessen ist, dass alle Edukte  
wie 1,3-Butadien, Cyanwasserstoff und der mindestens eine Katalysator flüssig zudo-  
20 siert werden und in der Reaktionsmischung in flüssiger Phase vorliegen. Dabei kann  
eine feste suspendierte Phase im Reaktionsgemisch vorliegen, die auch zusammen  
mit dem mindestens einen Katalysator zudosiert werden kann, beispielsweise beste-  
hend aus Abbauprodukten des Katalysatorsystems, enthaltend unter anderem Ni-  
ckel(II)-Verbindungen.

25 Der nach der Behandlung des 1,3-Butadiens und/oder Cyanwasserstoffs erhaltene  
mikroporöse Feststoff, bzw. der in der Hydrocyanierung verwendete mikroporöse Fest-  
stoff kann nach seiner Verwendung durch Erhitzen unter verminderter Druck in einer  
Atmosphäre, die gebildet wird durch Gase ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus  
30 Edelgasen, Luft und Stickstoff, regeneriert werden. Somit ist eine erneute Verwendung  
des mikroporösen Feststoffes möglich.

Bei beiden Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt,  
dass das 1,3-Butadien ein Gehalt an Acetylen aufweist, der kleiner als 1000 ppm, be-  
35 sonders bevorzugt kleiner 100 ppm, insbesondere kleiner 50 ppm, ist.

Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete mindestens eine mikroporöse  
Feststoff ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aluminiumoxi-  
den und Molsieben, und weist vorzugsweise eine Partikelgröße von 0,01 bis 20 mm,  
40 besonders bevorzugt 0,1 bis 10 mm, insbesondere 1 bis 5 mm, auf. Die Porosität der

Formkörper liegt zwischen 0 und 80 % bezüglich des Partikelvolumens. Es können sowohl strangförmige als auch runde oder durch Brechen undefiniert geformte Partikel eingesetzt werden.

5 Wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren als mikroporöser Feststoff Aluminiumoxid verwendet wird, so kann das Aluminiumoxid mit Seltenerdmetallverbindungen, Alkalimetallverbindungen oder Erdalkalimetallverbindungen im Bereich von 0 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die eingesetzte Feststoffmasse verunreinigt sein.

10 Wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren als mikroporöser Feststoff ein Molsieb verwendet wird, so wird Bezug genommen auf Molsieb mit einem mittleren Porenradius von 0,1 bis 20 Å, bevorzugt 1 bis 10 Å.

15 Wenn das 1,3-Butadien vor der eigentlichen Hydrocyanierung an dem mindestens einen Nickel(0)-Phosphor-Katalysator mit dem mindestens einen mikroporösen Feststoff in Kontakt gebracht wird, so ist anschließend die Lagerung und der Transport vor der eigentlichen Hydrocyanierung des 1,3-Butadiens bei Temperaturen von kleiner 50 °C, besonders bevorzugt kleiner 20 °C, insbesondere kleiner 0 °C vorteilhaft, um Polymerisationsen zu vermeiden.

20 Durch die erfindungsgemäße Behandlung der Zulaufströme zur oben beschriebenen Hydrocyanierung mit Molsieb oder Aluminiumoxid werden Restwassergehalte im Reaktionsgemisch von kleiner 1000 ppm, besonders bevorzugt kleiner 100 ppm, insbesondere kleiner 10 ppm, Wasser erzielt.

25 Durch die erfindungsgemäße Behandlung der Zulaufströme zur oben beschriebenen Hydrocyanierung mit Aluminiumoxid werden Restgehalte im Reaktionsgemisch von kleiner 500 ppm, besonders bevorzugt kleiner 100 ppm, insbesondere kleiner 10 ppm, tert.-Butylbrenzkatechin (TBC) erzielt.

#### Beispiel 1 zur Trocknung mit Aluminiumoxid:

30 Eine Edelstahlkolonne mit einem Innendurchmesser von 300 mm wurde mit Aluminiumoxid F200 der Fa. Almatis so gefüllt (Kugeln mit einem mittleren Durchmesser von ca. 3 mm), dass eine 3000 mm hohe Schüttung entstand. Die Edelstahlkolonne verfügte über einen Doppelmantel, der wahlweise mit angedrosseltem 35 bar Dampf bzw. Sole aus einem Solekühlkreis durchströmt werden konnte. In die Schüttung wurden Thermoelemente eingebracht, mit denen die Temperatur in der Festbettschüttung verfolgt werden konnte. Sowohl am Eintritt der Kolonne als auch nach Austritt aus der

Kolonne wurde mit einem geeigneten Messgerät zur Bestimmung von Wasser in Butadien (Fa. General Eastern, Typ AMY 170) die Feuchtigkeit des Butadienstromes gemessen.

- 5 Über die Schüttung wurde bei einer Innentemperatur von 0°C (Solekühlung im Mantelraum) kontinuierlich 1,3-Butadien geleitet. Dieses Butadien enthielt vor Eintritt in die Kolonne 367 Gew.-ppm Wasser. Nach dem Austritt aus der Kolonne lag der Wassergehalt nach Durchströmen der Schüttung für ca. 3 Tage bei einem Wert von 0 Gew.-ppm.

10

Beispiel 2 zur Trocknung mit Aluminiumoxid:

- Die Wasserfreiheit des Butadiens am Austritt des Trockenturms, der in Beispiel 1 beschrieben wurde, wurde mit folgendem Versuch überprüft: Das kalte Butadien aus dem  
15 Trockenturm wurde über ein Tauchrohr in einen Behälter mit 10 L Pentennitrit und darin gelöstem Tritolyphosphit der Formel 1 (5 Gew.-% bzgl. Pentennitrit) eingeleitet. Der Behälter war zu einer Fackel belüftet, die das Abgas verbrannte, und wurde durch ständiges Umpumpen fortwährend durchmischt. Vor und nach Einleitung von 100 L flüssigen Butadiens wurde der Gehalt an Kresolen in Pentennitrit per GC-Analyse bestimmt (GC: Hewlett Packard 5890, HP50-1 Säule, kalibriert für m- und p-Kresol, Interne Standard Benzonitril). Die Konzentration des Kresols änderte sich bei Einleiten von 20 100 L gemäß Beispiel 1 getrockneten Butadiens (Messung mit Messgerät gemäß Beispiel 1: 0 Gew.-ppm Wasser) von 0,07 Gew.-% vor der Zugabe auf 0,09 Gew.-%. Anschließend wurde nicht getrocknetes Butadien über einen Umlauf um den Trockenturm 25 herum direkt in den Behälter geleitet. Dabei hatte das Butadien einen gemessenen Wassergehalt von 371 Gew.-ppm. Der Kresolgehalt in dem Pentennitrit stieg dabei von 0,09 Gew.-% auf 1,65 Gew.-%.

- Dieses Beispiel illustriert die Notwendigkeit der Trocknung von Butadien, bevor dieses  
30 mit einem für die Hydrocyanierung geeigneten Katalysatorsystem aus Ni(0)-Komplex mit z.B. Tritolyphosphit als Ligand in Kontakt gebracht wird.

Beispiel 3 zur Regenerierung von beladenem Aluminiumoxid:

- 35 Die in Beispiel 1 beschriebene Apparatur mit der dort angeführten Schüttung wurde so lange mit Butadien beaufschlagt, bis im Austrittsstrom der Wassergehalt auf einen gemessenen Wert von 50 Gew.-ppm Wasser angestiegen war. Dann wurde der Butadienzulauf gestoppt. Anschließend wurde der Doppelmantel von Solekühlung auf Beheizung mit angedrosseltem 35 bar Dampf umgehängt. Die Schüttung wurde dann mit 40 1 m<sup>3</sup>/h Stickstoff durchströmt und während drei Tagen sukzessive auf 210 °C aufge-

heizt. Bei Erreichen der Endtemperatur wurde die Dampfbeheizung ausgeschaltet und die Schüttung noch so lange mit Stickstoff durchströmt, bis 60 °C im Inneren der Schüttung erreicht waren. Durch erneutes Umschließen des Doppelmantels auf Solekühlung wurde die Schüttung wieder auf 0°C temperiert und dann erneut Butadien aufgegeben.

- 5 Nach Beendigung der Benetzung wurde die Wassermessung am Austritt wieder in Betrieb genommen. Die Messwerte lagen wieder bei 1 Gew.-ppm Wasser bzgl. Butadien.

Beispiel 4 zur Trocknung mit Molsieb:

- 10 Ein Behälter aus Kesselblech (Durchmesser 50 mm) wurde mit einer 200 mm hohen Schüttung aus Molsieb der Fa. Karl Roth GmbH (Produktnummer 4062020) befüllt und über einen Doppelmantel auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde Butadien mit 100 g/h Massenstrom aufgegeben. Am Austritt der Schüttung wurden über einen Zeitraum von 2 Wochen durch ein Messgerät zur Bestimmung von Wasser in Butadien (Fa. General 15 Eastern, Typ AMY 170) keine nachweisbaren Wassermengen gefunden. Demnach war das Butadien nach dem Durchströmen durch die Schüttung trocken.

Kontinuierliche Hydrocyanierung von BD zu 2M3BN/3PN

- 20 Alle Versuche wurden in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) entspricht einer Lösung aus 0,9 Gew.-% Nickel(0) mit 19 Gew.-% 3PN und 79,1 Gew.-% m-/p-Tolylphosphit

25

Beispiel 5

- 2,24 mol über eine Schüttung aus Molsieb 4Å getrocknetes Butadien, 1,62 mol HCN und 14 mmol Ni in Form von Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) wurden pro Stunde in einen 30 gerührten Druckreaktor eingespeist (Druck: 15 bar, Temperatur innen 105°C, Verweilzeit: ca. 40 min/Reaktor). Der HCN-Umsatz ist nach Maßanalyse quantitativ (Titration nach Vollhard). Man bestimmte das Verhältnis 2M3BN/3PN des Reaktionsaustrages GC-chromatographisch (GC-Flächenprozent). Das Verhältnis 2M3BN/3PN betrug 1.82/1. Der Verlust an Ni(0) bezogen auf gebildetes Wertprodukt betrug 0.33 kg Ni(0)/t 35 Wertprodukt (3PN/2M3BN).

Beispiel 6

- 2,05 mol über eine Schüttung aus Aluminiumoxid getrocknetes Butadien, 1,67 mol 40 HCN und 14 mmol Ni in Form von Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) wurden pro Stunde in

einen gerührten Druckreaktor eingespeist (Druck: 15 bar, Temperatur innen 105°C, Verweilzeit: ca. 45 min/Reaktor). Der HCN-Umsatz ist nach Maßanalyse quantitativ (Titration nach Vollhard). Man bestimmte das Verhältnis 2M3BN/3PN des Reaktionsaustrages GC-chromatographisch (GC-Flächenprozent). Das Verhältnis 2M3BN/3PN  
5 betrug 1.86/1. Der Verlust an Ni(0) bezogen auf gebildetes Wertprodukt betrug 0.23 kg Ni(0)/t Wertprodukt (3PN/2M3BN).

#### Vergleichsbeispiel A

10 2,09 mol feuchtes und stabilisiertes Butadien (100 ppm Wasser, 100 ppm TBC), 1,51 mol HCN und 14 mmol Ni in Form von Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) wurden pro Stunde in einen gerührten Druckreaktor eingespeist (Druck: 15 bar, Temperatur innen 105°C, Verweilzeit: ca. 40 min/Reaktor). Der HCN-Umsatz ist nach Maßanalyse quantitativ (Titration nach Vollhard). Man bestimmte das Verhältnis 2M3BN/3PN des Reaktionsaustrages GC-chromatographisch (GC-Flächenprozent). Das Verhältnis  
15 2M3BN/3PN betrug 1.89/1. Der Verlust an Ni(0) bezogen auf gebildetes Wertprodukt betrug 0.48 kg Ni(0)/t Wertprodukt (3PN/2M3BN).

20

25

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 3-Pentennitril durch Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff an mindestens einem Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass 1,3-Butadien und/oder Cyanwasserstoff vor der Umsetzung mit mindestens einem mikroporösen Feststoff in Kontakt gebracht werden.  
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 1,3-Butadien und Cyanwasserstoff zusammen oder getrennt voneinander mit dem mindestens einen mikroporösen Feststoff in Kontakt gebracht werden.  
10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass 1,3-Butadien und/oder Cyanwasserstoff vor der Hydrocyanierung mit dem mindestens einen Katalysator von dem mindestens einen mikroporösen Feststoff befreit werden.  
15
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine mikroporöse Feststoff, der von 1,3-Butadien und/oder Cyanwasserstoff befreit wurde, durch Erhitzen unter vermindertem Druck in einer Atmosphäre, die gebildet wird durch Gase ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Edelgasen, Luft und Stickstoff, regeneriert wird.  
20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Inkontaktbringen von 1,3-Butadien und/oder Cyanwasserstoff mit dem mindestens einen mikroporösen Feststoff in Rohren mit Schüttungen erfolgt, wobei die Strömungsverhältnisse von 1,3-Butadien und/oder Cyanwasserstoff so gewählt werden, dass eine plug-flow-Charakteristik erzeugt wird.  
25
6. Verfahren zur Herstellung von 3-Pentennitril durch Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff an mindestens einem Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrocyanierung in Gegenwart mindestens eines mikroporösen Feststoffs erfolgt.  
30
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Hydrocyanierung der mindestens eine mikroporöse Feststoff durch Erhitzen unter vermindertem Druck in einer Atmosphäre, die gebildet wird durch Gase ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Edelgasen, Luft und Stickstoff, regeneriert wird.  
35
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das 1,3-Butadien einen Gehalt an Acetylen aufweist, der kleiner 1000 ppm ist  
40

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine mikroporöse Feststoff ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Aluminiumoxiden und Molsieben und eine Porengröße von 0,01 bis 20 mm aufweist.  
5
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der mikroporöse Formkörper eine Porosität aufweist, die zwischen 0 und 80 % bezüglich des Partikelvolumens liegt.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der mikroporöse Formkörper strangförmig, rund oder durch Brechen undefiniert geformt verwendet wird.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/000723

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07C253/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 274 401 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 13 July 1988 (1988-07-13) example, especially page 2, lines 48-49	1-11
A	US 2 571 099 A (JR. PAUL ARTHUR, ET AL) 16 October 1951 (1951-10-16) column 2, line 21 - line 24	1-11
A	US 3 778 462 A (TAYLOR B,US ET AL) 11 December 1973 (1973-12-11) column 5, line 54 - line 58	1-11

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 June 2005

Date of mailing of the international search report

23/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seufert, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP2005/000723

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0274401	A	13-07-1988	US	4714773 A		22-12-1987
			CA	1304751 C		07-07-1992
			DE	3864523 D1		10-10-1991
			EP	0274401 A1		13-07-1988
			JP	2550379 B2		06-11-1996
			JP	63174962 A		19-07-1988
			KR	9511116 B1		28-09-1995
US 2571099	A	16-10-1951		NONE		
US 3778462	A	11-12-1973		NONE		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/000723

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07C253/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 274 401 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 13. Juli 1988 (1988-07-13) example, especially page 2, lines 48-49	1-11
A	US 2 571 099 A (JR. PAUL ARTHUR, ET AL) 16. Oktober 1951 (1951-10-16) Spalte 2, Zeile 21 - Zeile 24	1-11
A	US 3 778 462 A (TAYLOR B, US ET AL) 11. Dezember 1973 (1973-12-11) Spalte 5, Zeile 54 - Zeile 58	1-11

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>	<p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>
--	---

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

16. Juni 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL – 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seufert, G

**INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000723

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0274401	A 13-07-1988	US 4714773 A		22-12-1987
		CA 1304751 C		07-07-1992
		DE 3864523 D1		10-10-1991
		EP 0274401 A1		13-07-1988
		JP 2550379 B2		06-11-1996
		JP 63174962 A		19-07-1988
		KR 9511116 B1		28-09-1995
US 2571099	A 16-10-1951	KEINE		
US 3778462	A 11-12-1973	KEINE		